



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000104154 A**(43) Date of publication of application: **11.04.00**

(51) Int. Cl

**C23C 2/06**  
**B05D 5/00**  
**B05D 7/14**  
**B05D 7/24**  
**C23C 22/24**  
**C23C 28/00**  
**C23C 28/02**

(21) Application number: **11179913**(22) Date of filing: **25.06.99**(30) Priority: **02.07.98 JP 10187657**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **HONDA KAZUHIKO**  
**NISHIMURA KAZUMI**  
**NOMURA HIROMASA**  
**MORIMOTO YASUhide**

**(54) PLATED STEEL SHEET AND COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND PRODUCTION OF THE SAME**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a plated steel sheet and a coated steel sheet excellent in corrosion resistance and a method for producing the same.

**SOLUTION:** The plated steel sheet excellent in corrosion resistance has a zinc alloy plated layer on the surface of the steel sheet, which layer is comprised of, by weight, 1-10% Mg, 2-19% Al, 0.01-2% Si and the balance Zn with inevitable impurities, wherein Mg and Al satisfy

the following relation:  $Mg(\%) + Al(\%) \geq 220\%$ . It is preferable that a Ni plated layer is provided as an under layer. The coated steel sheet excellent in corrosion resistance has, as an intermediate layer, a chromate coated film layer on the plated layer and, as an upper layer, an organic coated film layer having the thickness of 1-100  $\mu m$  or has, as a upper layer, a chromate coated film with an amount of 10-300 mg/m<sup>2</sup> expressed in terms of chromium metal, on the plated layer. The chromate coated film is formed by coating a resin chromate bath on the plated layer and drying the coated film.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3179446号  
(P3179446)

(45)発行日 平成13年 6 月25日 (2001. 6. 25)

(24)登録日 平成13年 4 月13日 (2001. 4. 13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 2/06

C 2 3 C 2/06

B 0 5 D 5/00

B 0 5 D 5/00

Z

7/14

7/14

A

7/24

7/24

3 0 1 R

3 0 1

C 2 3 C 22/24

C 2 3 C 22/24

請求項の数11(全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-179913

(22)出願日

平成11年 6 月25日 (1999. 6. 25)

(65)公開番号

特開2000-104154(P2000-104154A)

(43)公開日

平成12年 4 月11日 (2000. 4. 11)

審査請求日

平成12年 4 月11日 (2000. 4. 11)

(31)優先権主張番号

特願平10-187657

(32)優先日

平成10年 7 月 2 日 (1998. 7. 2)

(33)優先権主張国

日本 (J P)

(73)特許権者

000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72)発明者

本田 和彦

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

(72)発明者

西村 一実

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

(72)発明者

野村 広正

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

(74)代理人

100074790

弁理士 椎名 強

審査官

木村 孔一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性に優れためっき鋼板と塗装鋼板及びその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の表面に、

Mg: 1~10重量%、

Al: 2~19重量%、

Si: 0.01~2重量%を含有し、かつ、MgとAlが下式、

$Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$

を満たし、残部がZn及び不可避免の不純物よりなるZn合金めっき層を有することを特徴とする耐食性に優れためっき鋼板。

【請求項2】 鋼板の表面に、

Mg: 3~10重量%、

Al: 4~17重量%、

Si: 0.01~2重量%を含有し、かつ、MgとAlが下式、

2

$Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$

を満たし、残部がZn及び不可避免の不純物よりなるZn合金めっき層を有することを特徴とする耐食性に優れためっき鋼板。

【請求項3】 めっき層が[Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織]の素地中に[初晶Mg<sub>2</sub>Si相]と[Zn<sub>2</sub>Mg相]及び[Zn相]が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項2に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

10 【請求項4】 めっき層が[Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織]の素地中に[初晶Mg<sub>2</sub>Si相]と[Zn<sub>2</sub>Mg相]及び[Al相]が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項2に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

【請求項5】 めっき層が[Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの

三元共晶組織]の素地中に〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕と〔 $Zn_2Mg$ 相〕及び〔 $Zn$ 相〕、〔 $Al$ 相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項2に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

【請求項6】めっき層が〔 $Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織]の素地中に〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕と〔 $Zn$ 相〕及び〔 $Al$ 相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項2に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

【請求項7】 $Zn$ 合金めっき層の下層として、 $Ni$ めっき層を有することを特徴とする請求項1～6に記載の耐食性の優れためっき鋼板。

【請求項8】請求項1～7に記載のめっき鋼板のめっき層の上に、上層として、クロム還元率 $|Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+}) \times 100$  (重量%)が70 (重量%)以下の水溶性クロム化合物を用い、 $H_3PO_4/CrO_3$ 比(クロム酸換算)が1以上、かつ、 $H_3PO_4/Cr^{6+}$ 比(クロム酸換算)が5以下となるようにリン酸と水溶性クロム化合物を共存させ、さらに有機樹脂/ $CrO_3$ 比(クロム酸換算)が1以上となるように有機樹脂を配合した樹脂クロメート浴を塗布、乾燥して形成したクロメート皮膜を、金属クロム換算で、10～300mg/m<sup>2</sup>有することを特徴とする耐食性の優れためっき鋼板。

【請求項9】請求項1～7に記載のめっき鋼板のめっき層の上に、中間層としてクロメート皮膜層を有し、さらに上層として1～100μm厚の有機被膜層を有することを特徴とする耐食性の優れた塗装鋼板。

【請求項10】有機被膜が、熱硬化型の樹脂塗膜であることを特徴とする請求項9に記載の耐食性の優れた塗装鋼板。

【請求項11】鋼板の表面に、  
Mg: 3～10重量%、  
Al: 4～17重量%、  
Si: 0.01～2重量%を含有し、かつ、MgとAlが下式、

$$Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$$

を満たし、残部が $Zn$ 及び不可避免的不純物よりなる $Zn$ 合金めっき鋼板の製造方法において、該めっき浴の浴温度を450℃以上650℃以下とし、めっき後の冷却速度を0.5℃/秒以上に制御することを特徴とする請求項3～6に記載の耐食性に優れためっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、めっき鋼板と塗装鋼板に係わり、更に詳しくは優れた耐食性を有し、種々の用途、例えば家電用や建材用鋼板として適用できるめっき鋼板と塗装鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】耐食性の良好なめっき鋼板として最も使用されるものに亜鉛系めっき鋼板がある。この亜鉛系めっき鋼板は自動車、家電、建材分野など種々の製造業において使用されている。特に建材分野では、めっき鋼板を加工したまま塗装を行わずに使用している。こうした建材分野に使用される亜鉛系めっき鋼板としては、熔融亜鉛めっき鋼板が最も多く使用されている。しかし耐食性向上に対する要請は更に高まる傾向にあり、従来の亜鉛めっき鋼板では需要者の要求を十分に満たすことができなくなってきた。

【0003】このため55% $Al-Zn$ 合金めっき鋼板が開発されたが、亜鉛めっき鋼板に比べて犠牲防食性能が劣るため端面耐食性などに問題が残っている。また塗装金属板は、金属板を先に成形加工して複雑な形状物とした後に塗装を加える方式に比べ、塗装工程が合理化できる、品質が均一になる、塗料の消費量が節約される等の利点があることから、これまで多く使用されており、今後とも使用量は増加すると考えられる。一般に塗装金属板は、冷延鋼板、亜鉛めっき系鋼板、その他の金属板に予め塗装をした後、任意の形状に成形加工して最終の用途に供するものであり、たとえば冷蔵庫、洗濯機、電子レンジなどの家電製品、自動販売機、事務機器、自動車、エアコン室外機などの金属製品に用いられている。

【0004】このような多様な用途において、特に屋外で使用される家電用や建材用製品の場合には、塗装鋼板を加工後に使用するため、加工部での腐食や傷部での腐食の発生は商品価値を落とすものとして嫌われる傾向にある。このため、塗装鋼板においてはこれまで耐食性を向上させる様々な提案がなされてきた。例えば、特開昭61-152444号公報においては、 $Zn-Ni$ めっき鋼板にクロメート層とジnkリッチ塗料を形成することによって加工部の耐食性を向上させている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記およびその他これまで開示されためっき鋼板や塗装鋼板では、耐食性が十分に確保されていない。そこで、本発明は、上記問題点を解決して、耐食性の優れためっき鋼板および塗装鋼板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特開平4-147955号公報において加工後の耐赤錆性が通常の熔融亜鉛めっき鋼板よりも大幅に優れた $Zn-Mg-Al$ めっき鋼板の製造法を提案している。さらに本発明者らは、低コストで耐食性に優れためっき鋼板と塗装鋼板の開発について鋭意研究を重ねた結果、鋼板の表面に $Zn-Mg-Al-Si$ 合金めっきを形成することによって優れた耐食性を得られることを見出し、更にその後、クロメート処理、塗装を行うことによってさらに優れた塗装後耐食性を得られることを見出して本発明を成した。また、鋼板の表面に $Zn-Mg-Al-Si$ 合金

めっきを形成する際、該めっき層の凝固組織中に〔初晶  $Mg_2Si$  相〕が混在した金属組織を形成することによって優れた耐食性を得られることを見出して本発明を成した。

【0007】すなわち、本発明の要旨とするところは、

(1) 鋼板の表面に、 $Mg: 1 \sim 10$  重量%、 $Al: 2 \sim 19$  重量%、 $Si: 0.01 \sim 2$  重量%を含有し、かつ、 $Mg$ と $Al$ が式、 $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ を満たし、残部が $Zn$ 及び不可避免の不純物よりなる $Zn$ 合金めっき層を有することを特徴とする耐食性に優れためっき鋼板。

(2) 鋼板の表面に、 $Mg: 3 \sim 10$  重量%、 $Al: 4 \sim 17$  重量%、 $Si: 0.01 \sim 2$  重量%を含有し、かつ、 $Mg$ と $Al$ が下式、 $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ を満たし、残部が $Zn$ 及び不可避免の不純物よりなる $Zn$ 合金めっき層を有することを特徴とする耐食性に優れためっき鋼板。

【0008】(3) めっき層が〔 $Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕と〔 $Zn_2Mg$ 相〕及び〔 $Zn$ 相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項2に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

(4) めっき層が〔 $Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕と〔 $Zn_2Mg$ 相〕及び〔 $Al$ 相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項2に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

【0009】(5) めっき層が〔 $Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕と〔 $Zn_2Mg$ 相〕及び〔 $Zn$ 相〕、〔 $Al$ 相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(2)に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

(6) めっき層が〔 $Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕と〔 $Zn$ 相〕及び〔 $Al$ 相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(2)に記載の耐食性に優れためっき鋼板。

(7)  $Zn$ 合金めっき層の下層として、 $Ni$ めっき層を有することを特徴とする前記(1)～(6)に記載の耐食性の優れためっき鋼板。

【0010】(8) 前記(1)～(7)に記載のめっき鋼板のめっき層の上に、上層として、クロム還元率  $\{Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+}) \times 100 (\text{重量}\%)\}$  が70 (重量%) 以下の水溶性クロム化合物を用い、 $H_3PO_4/CrO_3$  比(クロム酸換算)が1以上、かつ、 $H_3PO_4/Cr^{6+}$  比(クロム酸換算)が5以下となるようにリン酸と水溶性クロム化合物を共存させ、さらに有機樹脂/ $CrO_3$  比(クロム酸換算)が1以上となるように有機樹脂を配合した樹脂クロメート浴を塗布、乾燥して形成したクロメート皮膜を、金属クロム換算で、 $10 \sim 300 mg/m^2$  有することを特徴とする耐食性の優

れためっき鋼板。

【0011】(9) 前記(1)～(7)に記載のめっき鋼板のめっき層の上に、中間層としてクロメート皮膜層を有し、さらに上層として $1 \sim 100 \mu m$ 厚の有機被膜層を有することを特徴とする耐食性の優れた塗装鋼板。

(10) 有機被膜が、熱硬化型の樹脂塗膜であることを特徴とする前記(9)に記載の耐食性の優れた塗装鋼板。

【0012】(11) 鋼板の表面に、 $Mg: 3 \sim 10$  重量%、 $Al: 4 \sim 17$  重量%、 $Si: 0.01 \sim 2$  重量%を含有し、かつ、 $Mg$ と $Al$ が下式、 $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ を満たし、残部が $Zn$ 及び不可避免の不純物よりなる $Zn$ 合金めっき鋼板の製造方法において、該めっき浴の浴温度を $450^\circ C$ 以上 $650^\circ C$ 以下とし、めっき後の冷却速度を $0.5^\circ C/秒$ 以上に制御することを特徴とする前記(3)～(6)に記載の耐食性に優れためっき鋼板の製造方法にある。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明において、めっき鋼板とは鋼板上に $Zn-Mg-Al-Si$ めっき層を付与したものと及び鋼板上に $Zn-Mg-Al-Si$ めっきとクロメート皮膜からなる層を順次付与したものである。また、塗装鋼板とは、鋼板上に $Zn-Mg-Al-Si$ めっきとクロメート皮膜、及び有機皮膜からなる層を順次付与したものである。本発明の下地鋼板としては、 $Al$ キルド鋼、 $Ti$ 、 $Nb$ 等を添加した極低炭素鋼、及びこれらに $P$ 、 $Si$ 、 $Mn$ 等の強化元素を添加した高強度鋼等種々のものが適用できる。

【0014】 $Zn-Mg-Al-Si$ めっき層は、 $Mg: 1 \sim 10$  重量%、 $Al: 2 \sim 19$  重量%、 $Si: 0.01 \sim 2$  重量%、かつ $Mg$ と $Al$ が式、 $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ 、残部が $Zn$ 及び不可避免の不純物よりなる $Zn$ 合金めっき層である。 $Mg$ の含有量を $1 \sim 10$  重量%に限定した理由は、1重量%未満では耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、10重量%を超えるとめっき層が脆くなって密着性が低下するためであり、19重量%を超えると耐食性を向上させる効果が認められなくなるためである。

【0015】 $Si$ の含有量を $0.01 \sim 2$  重量%に限定した理由は、 $0.01$ 重量%未満ではめっき中の $Al$ と鋼板中の $Fe$ が反応しめっき層が脆くなって密着性が低下するためであり、2重量%を超えると密着性を向上させる効果が認められなくなるためである。この $Al$ と鋼板中の $Fe$ の反応を抑制する目的で添加する $Si$ の量は、好ましくは $Al$ 含有量の3%以上である。 $Mg$ と $Al$ の含有量を式、 $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ に限定した理由は、めっき中の $Zn$ 含有量が小さいと犠牲防

食効果が小さくなり耐食性が低下するためである。

【0016】めっき層中には、これ以外にFe、Sb、Pbなどを単独あるいは複合で1重量%以内含有してもよい。Zn-Mg-Al-Siめっきの付着量については特に制約は設けないが、耐食性の観点から10g/m<sup>2</sup>以上、加工性の観点から350g/m<sup>2</sup>以下で有ることが望ましい。本発明において、さらに耐食性のよいめっき鋼板を得るためには、Al、Mg、Siの添加量を多くして、めっき層の凝固組織中に〔初晶Mg<sub>2</sub>Si相〕が混在した金属組織を有することが望ましい。そのためにはMgの含有量を3重量%以上、Alの含有量を4重量%以上とすることが望ましい。

【0017】本めっき組成はZn-Mg-Al-Siの四元系合金であるがAl、Mgの量が比較的少量である場合、凝固初期はZn-Siの二元系合金に類似した挙動を示しSi系の初晶が晶出する。その後、今度は残ったZn-Mg-Alの三元系合金に類似した凝固挙動を示す。すなわち、初晶として〔Si相〕が晶出した後、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn<sub>2</sub>Mg相〕の1つ以上を含む金属組織ができる。

【0018】また、Al、Mgの量がある程度増加すると、凝固初期はAl-Mg-Siの三元系合金に類似した挙動を示し、Mg<sub>2</sub>Si系の初晶が晶出し、その後、今度は残ったZn-Mg-Alの三元系合金に類似した凝固挙動を示す。すなわち、初晶として〔Mg<sub>2</sub>Si相〕が晶出した後、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn<sub>2</sub>Mg相〕の1つ以上を含む金属組織ができる。

【0019】ここで、〔Si相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えばZn-Siの二元系平衡状態図における初晶Siに相当する相である。実際には少量のAl固溶していることもあり、状態図で見る限りZn、Mgは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Si相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。また、〔Mg<sub>2</sub>Si相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えばAl-Mg-Siの三元系平衡状態図における初晶Mg<sub>2</sub>Siに相当する相である。状態図で見る限りZn、Alは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Mg<sub>2</sub>Si相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0020】また、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕とは、Al相と、Zn相と金属間化合物Zn<sub>2</sub>Mg相との三元共晶組織であり、この三元共晶組織を形成しているAl相は例えばAl-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al<sup>\*</sup>相」（Zn相を固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む）に相当するものである。この高温でのAl<sup>\*</sup>相は常温では通常は微

細なAl相と微細なZn相に分離して現れる。また、該三元共晶組織中のZn相は少量のAlを固溶し、場合によってはさらに少量のMgを固溶したZn固溶体である。該三元共晶組織中のZn<sub>2</sub>Mg相は、Zn-Mgの二元系平衡状態図のZn：約84重量%の付近に存在する金属間化合物相である。状態図で見る限りそれぞれの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられるがその量は通常の分析では明確に区別できないため、この3つの相からなる三元共晶組織を本明細書では〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕と表す。

【0021】また、〔Al相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは例えばAl-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al<sup>\*</sup>相」（Zn相を固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む）に相当するものである。この高温でのAl<sup>\*</sup>相はめっき浴のAlやMg濃度に応じて固溶するZn量やMg量が相違する。この高温でのAl<sup>\*</sup>相は常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのAl<sup>\*</sup>相の形骸を留めたものであると見てよい。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられるが通常の分析では明確に区別できないため、この高温でのAl<sup>\*</sup>相（Al初晶と呼ばれる）に由来し且つ形状的にはAl<sup>\*</sup>相の形骸を留めている相を本明細書では〔Al相〕と呼ぶ。この〔Al相〕は前記の三元共晶組織を形成しているAl相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0022】また、〔Zn相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlさらには少量のMgを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Zn相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。また、〔Zn<sub>2</sub>Mg相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Zn<sub>2</sub>Mg相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn<sub>2</sub>Mg相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

【0023】本発明において〔Si相〕の晶出は耐食性向上に特に影響を与えないが、〔初晶Mg<sub>2</sub>Si相〕の晶出は耐食性向上に明確に寄与する。これはMg<sub>2</sub>Siが非常に活性であることに由来し、腐食環境で水と反応して分解し、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn<sub>2</sub>Mg相〕の1つ以上を含む金属組織を犠牲防食すると共に、できたMgの水酸化物が保護清の被膜を形成し、それ以

上の腐食の進行を抑制するためであると考えられる。

【0024】本発明において、 $Zn-Mg-Al-Si$ 合金めっき鋼板の製造方法については特に限定するところはなく、通常の無酸化炉方式の溶融めっき法が適用できる。下層として $Ni$ プレめっきを施す場合も通常行われているプレめっき方法を適用すればよく、プレ $Ni$ めっきを施した後、無酸化あるいは還元雰囲気中で急速低温加熱を行い、その後に溶融めっきを行う方法等が好ましい。また、本発明においてめっき層の凝固組織中に

〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕が混在した金属組織を得るためには、めっき浴中の $Mg$ と $Al$ をそれぞれ3重量%以上、4重量%以上とし、浴温を $450^{\circ}C$ 以上 $650^{\circ}C$ 以下とし、且つめっき後の冷却速度を $0.5^{\circ}C/秒$ 以上に制御する。

【0025】めっき浴中の $Mg$ と $Al$ をそれぞれ3重量%以上、4重量%以上とする理由は、 $Zn-Mg-Al-Si$ の四元系合金では $Al$ 、 $Mg$ の量が比較的少量である場合、初晶として〔 $Si$ 相〕が晶出し、〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕が得られないためである。浴温を $450^{\circ}C$ 以上 $650^{\circ}C$ 以下とする理由は、 $450^{\circ}C$ 未満では〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕が晶出しないためであり、 $650^{\circ}C$ を超えるとめっき表面に被膜が生成し外観が悪くなるためである。冷却速度は、大きいほど結晶が微細化するため好都合であるが、小さくとも〔初晶 $Mg_2Si$ 相〕は晶出するため実作業上の下限値である $0.5^{\circ}C/秒$ 以上に制限して製造することとする。

【0026】さらに、加工部の耐食性を向上させる場合には、下層に $Ni$ めっき層を設ける。このプレ $Ni$ めっき量は $2g/m^2$ 以下が好ましい。 $2g/m^2$ を超えるとめっき密着性が劣化する。プレめっき量の下限は、 $0.2g/m^2$ が好ましい。めっき下層に $Ni$ めっき層を有する場合に加工部の耐食性が良好となる理由は、めっき層-地鉄界面に生成した $Ni-Al-Fe-Zn$ 化合物が一種のバインダーの役割を果たすことによるものと考えられる。

【0027】次に、塗装鋼板の中間層としてのクロメート皮膜は、電解クロメート、塗布型クロメート、反応型クロメート等、どの方法で付与しても良い。クロメート皮膜の役割はめっきと有機被膜の間の密着性を向上させるためであり、これは耐食性の向上にも効果がある。次に、塗装鋼板の上層の有機被膜としては、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等が例として挙げられ、特に限定されるものではないが、特に加工が厳しい製品に使用する場合、熱硬化型の樹脂塗膜が最も好ましい。熱硬化型の樹脂塗膜としては、エポキシポリエステル塗料、ポリエステル塗料、メラミンポリエステル塗料、ウレタンポリエステル塗料等のポリエステル系塗料や、アクリル塗料が挙げられる。

【0028】ポリエステル樹脂の酸成分の一部を脂肪酸

に置き換えたアルキッド樹脂や、油で変性しないオイルフリーアルキッド樹脂に、メラミン樹脂やポリイソシアネート樹脂を硬化剤として併用したポリエステル系の塗料、及び各種架橋剤と組み合わせたアクリル塗料は、他の塗料に比べて加工性が良いため、厳しい加工の後にも塗膜に亀裂などが発生しないためである。膜厚は、 $1\mu m \sim 100\mu m$ が適正である。膜厚を $1\mu m$ 以上とした理由は、膜厚が $1\mu m$ 未満では耐食性が確保できないためである。また、膜厚を $100\mu m$ 以下とした理由は、膜厚が $100\mu m$ をこえるとコスト面から不利になるためである。望ましくは、 $20\mu m$ 以下である。有機被膜層は単層でも複層でもかまわない。なお、本発明の方法に使用される有機被膜には、必要に応じ、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、無機粒子、顔料、有機潤滑などの添加剤が配合される。

【0029】次に、めっき鋼板の上層としてのクロメート皮膜は、クロム還元率  $\{Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+}) \times 100$  (重量%) $\}$  が70%以下の水溶性クロム化合物を添加し、 $H_3PO_4/CrO_3$ 比(クロム酸換算)が1以上、かつ、 $H_3PO_4/Cr^{6+}$ 比(クロム酸換算)が5以下となるようにリン酸と水溶性クロム化合物を共存させ、さらに有機樹脂/ $CrO_3$ 比(クロム酸換算)が1以上となるように有機樹脂を配合した樹脂クロメート浴を塗布、乾燥して形成した皮膜を、金属クロム換算で、 $10 \sim 300mg/m^2$ 付与する。

【0030】ここで、本発明における水溶性クロム化合物としては、無水クロム酸、(重)クロム酸カリウム、(重)クロム酸ナトリウム、(重)クロム酸アンモニウム等の重クロム酸塩やクロム酸塩をでんぷん等で還元した部分還元クロム酸を用いることができるが、好ましくは無水クロム酸を還元した部分還元クロム酸を用いるとよい。水溶性クロム化合物のクロム還元率は、70%を超えると塗布時の浴安定性に劣るため、70%以下とする。リン酸と水溶性クロム化合物の共存については、まず $H_3PO_4/CrO_3$ 比(クロム酸換算)が1未満では、浴温 $40^{\circ}C$ において1ヶ月前後までの浴寿命が得られないので、その比を1以上とする。好ましくは1.5~3.0程度が望ましい。

【0031】次に、 $H_3PO_4/Cr^{6+}$ 比(クロム酸換算)は5を超えると、浴を亜鉛めっき鋼板上に塗布した際に表面が黒化するので、5以下とする。この比は、1.5~5が好適である。次に、樹脂クロメート浴中の有機樹脂は、前記水溶性クロム化合物との量的比を特定して配合する。その比は、有機樹脂/ $CrO_3$ 比(クロム酸換算)で、1未満だと樹脂によるバリヤー効果が十分でなく耐食性に劣るため、1以上とする。この比は、1~20程度が望ましい。

【0032】樹脂の種類としては、特に限定はしないが、例えばエポキシ樹脂、アクリル酸、ポリウレタン樹脂、スチレン・マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、ポリ

オレフィン樹脂、またはこれらの2種以上の混合物や他の樹脂との共重合体などが使用可能である。エマルジョンの形態は官能基との組み合わせにもよるが、低分子量の界面活性剤を用いて乳化重合したもの、あるいは界面活性剤を用いずに無乳化重合したものが使用可能である。なお、表面処理鋼板の耐食性、耐傷つき性等の性能をさらに向上させるため、本発明のクロメート処理浴にSiO<sub>2</sub>コロイド、TiO<sub>2</sub>コロイド等の水性コロイドを添加しても差し支えない。

【0033】鋼板表面への樹脂クロメート浴の付着量は、金属クロム換算で10～300mg/m<sup>2</sup>であることが好ましい。10mg/m<sup>2</sup>未満では耐食性が十分ではなく、300mg/m<sup>2</sup>を越えると経済的ではない。鋼板へのクロメート処理方法としては、ロールコーターによる塗布、リンガーロールによる塗布、浸漬およびエアナイフ絞りによる塗布、バーコーターによる塗布、スプレーによる塗布、刷毛塗りなどが使用可能である。また、塗布後の乾燥も通常の方法でよい。

#### 【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～600℃の浴中のMg量、Al量、Si量を変化させたZn-Mg-Al-Siめっき浴で3秒溶融めっきを行い、N<sub>2</sub>ワイピングでめっき付着量を135g/m<sup>2</sup>に調整した。得られためっき鋼板のめっき層中組成を表1に示す。なお、一部の試料については、下層にNiプレめっき層を施した。以上の様にして作製しためっき鋼板を150×70mmに切断し180度折り曲げ、5%、35℃の塩水を2000時間噴霧した後の赤錆面積率を調べた。評点は3以上を合格とした。

【0035】5：5%未満

4：5%以上10%未満

3：10%以上20%未満

2：20%以上30%未満

1：30%以上

評価結果は表1に示す通りであり、本発明材はいずれも良い耐食性を示した。

#### 【0036】

【表1】

10

20

30

40

50

表 1

No	ブレNiめっき (g/m <sup>2</sup> )	溶融Znめっき層組成(wt%)			耐食性 評点	備考
		Mg	Al	Si		
1	無	1	2	0.06	3	発 明 例
2	無	1	10	0.6	3	
3	無	3	5	0.15	4	
4	無	4	8	0.25	4	
5	無	5	10	0.3	4	
6	無	5	15	0.45	4	
7	無	5	15	1.5	4	
8	無	6	2	0.06	3	
9	無	6	4	0.12	4	
10	無	10	2	0.06	3	
11	無	10	10	0.3	4	
12	0.5	3	5	0.15	5	
13	0.5	4	8	0.25	5	
14	0.5	5	10	0.3	5	
15	0.5	6	4	0.12	5	
16	無	0	0.2	0	1	比 較 例
17	無	0.5	20	0.6	1	
18	無	5	20	0.6	2	
19	無	12	1	0.03	2	
20	無	12	15	0.45	2	
21	3	5	10	0.3	2	
22	無	5	15	0	1	
23	無	5	15	3	2	

【0037】(実施例2) まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～600℃の浴中のMg量、Al量、Si量を変化させたZn-Mg-Al-Siめっき浴で3秒溶融めっきを行い、N<sub>2</sub>ワイピングでめっき付着量を135g/m<sup>2</sup>に調整した。得られためっき鋼板のめっき層中組成を表2に示す。なお、一部の試料については、下層にNiプレめっき層を施した。次に、このZn-Mg-Al-Siめっきを行った鋼板を塗布型のクロメート処理液に浸漬して、クロメート処理を行った。クロメート皮膜の付着量はCr換算量で50mg/m<sup>2</sup>とした。その上に、プライマーとしてエポキシポリエステル塗料をバーコーターで塗装し、熱風乾燥炉で焼き付けて膜厚を5μmに調整した。トップコートは、ポリエステル塗料をバーコーターで塗装し、熱風乾燥炉で焼き付けて膜厚を20μmに調整した。以上の様にして作製した塗装鋼板を180度折り曲げ、CCT120サイクル後の曲げ部の赤錆発生状況を以下に示す評点づけで判定した。CCTは、SST2hr→乾燥4hr→湿潤2hrを1サイクルとした。評点は3以上を合格とした。

【0038】5：5%未満

4：5%以上10%未満

3：10%以上20%未満

2：20%以上30%未満

1：30%以上

評価結果は表2に示す通りであり、本発明材はいずれも良い耐食性を示した。

#### 【0039】

【表2】

13

表 2

No	プレNiめっき (g/m <sup>2</sup> )	熔融Znめっき層組成(wt%)			耐食性 評点	備考
		Mg	Al	Si		
1	無	1	2	0.06	3	発 明 例
2	無	1	19	0.6	4	
3	無	3	5	0.15	4	
4	無	4	8	0.25	4	
5	無	5	10	0.3	4	
6	無	5	15	0.45	4	
7	無	5	15	1.5	4	
8	無	6	2	0.06	3	
9	無	6	4	0.12	4	
10	無	10	2	0.06	3	
11	無	10	10	0.3	4	
12	0.5	3	5	0.15	5	
13	0.5	4	8	0.25	5	
14	0.5	5	10	0.3	5	
15	0.5	6	4	0.12	5	
16	無	0	0.2	0	1	比 較 例
17	無	0.5	20	0.6	1	
18	無	5	20	0.6	1	
19	無	12	1	0.03	2	
20	無	12	15	0.45	2	
21	3	5	10	0.3	2	
22	無	5	15	0	1	
23	無	5	15	3	2	

【0040】（実施例3）まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400℃のZn-Mg-Al-Siめっき浴で3秒熔融めっきを行い、N<sub>2</sub>ワイピングでめっき付着量を135g/m<sup>2</sup>に調整した。なお、下層にはNiプレめっき層を施した。得られためっき鋼板の

14

めっき層中組成は、Mg:3%、Al:5%、Si:0.15%であった。次に、このZn-Mg-Alめっき鋼板を塗布型のクロメート処理液に浸漬して、クロメート処理を行った。クロメート皮膜の付着量はCr換算量で50mg/m<sup>2</sup>とした。

【0041】塗装は、エポキシポリエステル塗料、ポリエステル塗料、メラミンポリエステル塗料、ウレタンポリエステル塗料、アクリル塗料をそれぞれバーコーターで塗装し、熱風乾燥炉で焼き付けて表3及び表4に示す膜厚に調整した。比較例として、熔融亜鉛めっき鋼板に同様の塗装を施して使用した。以上の様にして作製した塗装鋼板を180度折り曲げ、CCT120サイクル後の曲げ部の赤錆発生状況を以下に示す評点づけで判定した。CCTは、SST2hr→乾燥4hr→湿潤2hrを1サイクルとした。評点は3以上を合格とした。

【0042】5:5%未満  
4:5%以上10%未満  
3:10%以上20%未満  
2:20%以上30%未満  
1:30%以上

評価結果は表3及び表4に示す通りであり、本発明材はいずれも良い耐食性を示した。

【0043】

【表3】



表 3

No	塗装種類	膜厚 (μm)	めっき種類	耐蝕性評点	備 考
1	ポリエステル塗料	20	熔融亜鉛めっき	2	比較例
2		100		1	
3		5	Zn-Mg-Al-Si め っき	4	発明例
4		10		5	
5		20		5	
6		50		5	
7		100		4	
8	エポキシポリエ テル塗料	20	熔融亜鉛めっき	2	比較例
9		100		1	
10		5	Zn-Mg-Al-Si め っき	4	発明例
11		10		5	
12		20		5	
13		50		5	
14		100		4	
15	メラミンポリエ テル塗料	20	熔融亜鉛めっき	2	比較例
16		100		1	
17		5	Zn-Mg-Al-Si め っき	4	発明例
18		10		5	
19		20		5	
20		50		5	
21		100		4	
22	ウレタンポリエ テル塗料	20	熔融亜鉛めっき	2	比較例
23		100		1	
24		5	Zn-Mg-Al-Si め っき	4	発明例
25		10		5	
26		20		5	
27		50		5	
28		100		4	
29	アクリル塗料	20	熔融亜鉛めっき	2	比較例
30		100		1	
31		5	Zn-Mg-Al-Si め っき	4	発明例
32		10		5	
33		20		5	

【0044】

【表4】

表 4

No	塗装種類	膜厚 (μm)	めっき種類	耐蝕性評点	備 考
34	アクリル塗料	50	Zn-Mg-Al-Si め っき	5	発明例
35		100		4	
36	エポキシポリエス テル塗料+ポリエ ステル塗料	5+15	熔融亜鉛めっき	2	比較例
37		5+95		1	
38		5+5	Zn-Mg-Al-Si め っき	5	発明例
39		5+10		5	
40		5+20		5	
41		5+50		5	
42		5+95		4	
43	エポキシポリエス テル塗料+メラミ ンポリエステル塗 料	5+15	熔融亜鉛めっき	2	比較例
44		5+95		1	
45		5+5	Zn-Mg-Al-Si め っき	5	発明例
46		5+10		5	
47		5+20		5	
48		5+50		5	
49	エポキシポリエス テル塗料+ウレタ ンポリエステル塗 料	5+95	熔融亜鉛めっき	4	比較例
50		5+15		2	
51		5+95	Zn-Mg-Al-Si め っき	1	発明例
52		5+5		5	
53		5+10		5	
54		5+20		5	
55		5+50		5	
56	エポキシポリエス テル塗料+アクリ ル塗料	5+95	熔融亜鉛めっき	4	比較例
57		5+15		2	
58		5+95	Zn-Mg-Al-Si め っき	1	発明例
59		5+5		5	
60		5+10		5	
61		5+20		5	
62		5+50		5	
63		5+95		4	

【0045】(実施例4) まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～600℃の浴中のMg量、Al量、Si量を変化させたZn-Mg-Al-Siめっき浴で3秒熔融めっきを行い、N<sub>2</sub>ワイピングでめっき付着量を135g/m<sup>2</sup>に調整した。得られためっき鋼板のめっき層中組成を表5に示す。なお、一部の試料については、下層にNiプレめっき層を施した。次に、このZn-Mg-Al-Siめっきを行った鋼板に、クロム還元率  $\{Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+}) \times 100$  (重量%) $\}$  が40 (重量%)の水溶性クロム化合物を添加し、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CrO<sub>3</sub>比(クロム酸換算)が2、かつ、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Cr<sup>6+</sup>比(クロム酸換算)が3.3となるようにリン酸と水溶性クロム化合物を共存させ、さらに有機樹脂/CrO<sub>3</sub>比(クロム酸換算)が6.7となるように有機樹脂を配合し、SiO<sub>2</sub>/CrO<sub>3</sub>比(クロム酸換算)が3となるようにSiO<sub>2</sub>コロイドを配合した樹脂クロメート浴を塗布、乾燥して、クロメート処理を行った。クロメート皮膜の付着量はCr換算量で50mg/m<sup>2</sup>とした。なお、有機樹脂としては、無乳化型アクリルエマルジョンを使用した。

【0046】以上のようにして作製しためっき鋼板を150×70mmに切断し、5%、35℃の塩水を240

時間噴霧した後の白錆面積率を調べた。評点は3以上を合格とした。

5：白錆発生なし

4：白錆発生率 10%未満

3：白錆発生率 10%以上、20%未満

2：白錆発生率 20%以上、30%未満

1：白錆発生率 30%以上

【0047】また同じく150×70mmに切断しためっき鋼板を、真中で180度折り曲げ、塩水噴霧2hr→乾燥4hr→湿潤2hrを1サイクルとして30サイクルのCCTを行った。耐食性は、赤錆発生状況を以下に示す評点づけで判定した。評点は3以上を合格とした。

5：赤錆発生率 5%未満

4：赤錆発生率 5%以上、10%未満

3：赤錆発生率 10%以上、20%未満

2：赤錆発生率 20%以上、30%未満

1：赤錆発生率 30%以上

評価結果は表5に示す通りであり、本発明材はいずれも良い耐食性を示した。

【0048】

【表5】

表 5

No	プレNiめっき (g/m <sup>2</sup> )	溶融Znめっき層組成(wt%)			白錆性	耐食性 評 点	備 考
		Mg	Al	Si			
1	無	1	2	0.06	3	3	発 明 例
2	無	1	19	0.6	4	3	
3	無	3	5	0.15	4	4	
4	無	4	8	0.25	4	4	
5	無	5	10	0.3	4	4	
6	無	5	15	0.45	4	4	
7	無	5	15	1.5	4	4	
8	無	6	2	0.06	3	3	
9	無	6	4	0.12	4	4	
10	無	10	2	0.06	3	3	
11	無	10	10	0.3	4	4	
12	0.5	3	5	0.15	4	5	
13	0.5	4	8	0.25	4	5	
14	0.5	5	10	0.3	4	5	
15	0.5	6	4	0.12	4	5	
16	無	0	0.2	0	1	1	比 較 例
17	無	0.5	20	0.6	4	1	
18	無	5	20	0.6	4	2	
19	無	12	1	0.03	2	2	
20	無	12	15	0.45	4	2	
21	3	5	10	0.3	4	2	
22	無	5	15	0	4	1	
23	無	5	15	3	4	2	

【0049】（実施例5）まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに550℃のZn-Mg-Al-Siめっき浴で3秒溶融めっきを行い、N<sub>2</sub>ワイピングでめっき付着量を135g/m<sup>2</sup>に調整した。なお、下層にはNiプレめっき層を施した。得られためっき鋼板のめっき層中組成は、Mg：3%、Al：5%、Si：0.15%であった。次に、このZn-Mg-Al-Siめっきを行った鋼板に、表6及び表7に示した組成に調整した樹脂クロメート浴を塗布、乾燥して、クロメート処理を行った。クロメート浴には、SiO<sub>2</sub>/CrO<sub>3</sub>比（クロム酸換算）が3となるようにSiO<sub>2</sub>コロイドを配合した。なお、有機樹脂としては、無乳化型アクリルエマルジョンと水性アクリル樹脂を使用した。付着量は金属クロム換算で3～300g/m<sup>2</sup>とした。

【0050】以上のようにして作製しためっき鋼板について、以下の項目の性能評価を行った。

1) 浴安定性：樹脂クロメート浴を40℃の乾燥機に入れて、ゲル化・沈降・分離等が発生するまでの日数を記録した。浴安定性としては、25日以上の日数のものを良好と判定した。

2) 色調：サンプルの黄色度YIを色差計で測定した。YIが小さいほど、白色外観を呈する。以下の評価ランクで、評点は3以上を合格とした。

4 : YI < -1.0

3 : -1 < YI < 1

2 : 1 < YI < 5

1 : 5 < YI

【0051】3) 耐食性：150×70mmに切断し、5%、35℃の塩水を240時間噴霧した後の白錆面積率を調べた。評点は3以上を合格とした。

5：白錆発生なし

4：白錆発生率 10%未満

3：白錆発生率 10%以上、20%未満

2：白錆発生率 20%以上、30%未満

1：白錆発生率 30%以上

評価結果は表6及び表7に示す通りであり、本発明材はいずれも良い耐食性を示した。

【0052】

【表6】

表 6

No	サ ン プ ル 仕 様								性 能 評 価 結 果			備 考
	CrO <sub>3</sub> (g/l)	クロム 還元率 (%)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g/l)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / Cr <sup>(VI)</sup> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / CrO <sub>3</sub>	樹脂 の 種類	樹脂 /CrO <sub>3</sub>	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	色調 (YI 値)	溶安定 性 (日)	耐食 性	
1	5	40	45	15	9	A	20	50	1	30以上	2	比較例
2	3.3	40	30	15	9	A	20	50	1	30以上	2	
3	1.7	40	15	15	9	A	20	50	1	30以上	2	
4	10	40	45	7.5	4.5	A	10	50	1	30以上	3	
5	6.7	40	30	7.5	4.5	A	10	50	1	30以上	3	
6	3.3	40	15	7.5	4.5	A	10	50	2	30以上	3	
7	15	40	45	5	3	A	6.7	50	4	30以上	4	発明例
8	10	40	30	5	3	A	6.7	50	4	30以上	4	
9	5	40	15	5	3	A	6.7	50	4	30以上	4	
10	15	40	30	3.3	2	A	6.7	50	4	30以上	4	
11	10	40	20	3.3	2	A	6.7	50	4	30以上	4	
12	5	40	10	3.3	2	A	6.7	50	4	30以上	4	
13	15	40	15	1.7	1	A	6.7	50	4	30以上	4	比較例 発明例
14	10	40	10	1.7	1	A	6.7	50	4	25	4	
15	5	40	5	1.7	1	A	6.7	50	4	25	4	
16	15	40	30	3.3	2	A	0.5	50	3	30以上	2	
17	15	40	30	3.3	2	A	6.7	3	4	30以上	1	
18	15	40	30	3.3	2	A	6.7	150	4	80以上	5	
19	15	40	30	3.3	2	A	6.7	300	3	30以上	5	比較例
20	5	50	45	18	9	A	20	50	1	30以上	2	
21	3.3	50	30	18	9	A	20	50	1	30以上	2	
22	1.7	50	15	18	9	A	20	50	1	30以上	2	
23	10	50	45	9	4.5	A	10	50	1	30以上	2	
24	6.7	50	30	9	4.5	A	10	50	1	30以上	3	
25	3.3	50	15	9	4.5	A	10	50	2	30以上	3	発明例
26	15	50	45	6	3	A	6.7	50	2	30以上	4	
27	10	50	30	6	3	A	6.7	50	2	30以上	4	
28	5	40	15	6	3	A	6.7	50	2	30以上	4	
29	15	50	30	4	2	A	6.7	50	4	30以上	4	
30	10	50	20	4	2	A	6.7	50	4	30以上	4	

樹脂A：無乳化型アクリルエマルジョン

樹脂B：水性アクリル樹脂

【0053】

【表7】

表 7

No	サ ン プ ル 仕 様							性能評価結果			備 考	
	CrO <sub>3</sub> (g/l)	クロム 還元率 (%)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g/l)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / Cr <sup>(VI)</sup> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / CrO <sub>3</sub>	樹脂 の種類	樹脂 /CrO <sub>3</sub>	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	色調 (YI 値)	溶安定 性 (日)		耐食 性
31	5	50	10	4	2	A	6.7	50	4	30以上	4	発 明 例
32	15	50	15	2	1	A	6.7	50	4	30以上	4	
33	10	50	10	2	1	A	6.7	50	4	25	4	
34	5	50	5	2	1	A	6.7	50	4	25	4	
35	15	50	30	4	2	A	1	50	4	30以上	4	
36	10	50	20	4	2	A	1	50	4	30以上	4	
37	5	50	10	4	2	A	1	50	4	30以上	4	比 較 例
38	15	0	15	1	1	A	6.7	50	4	30以上	4	
39	15	10	15	1.1	1	A	6.7	50	4	30以上	4	
40	15	20	15	1.3	1	A	6.7	50	4	30以上	4	
41	15	30	15	1.4	1	A	6.7	50	4	30以上	4	
42	15	60	15	2.5	1	A	6.7	50	4	28	4	
43	15	70	15	3.3	1	A	6.7	50	3	25	3	発 明 例
44	15	80	15	5	1	A	6.7	50	3	5	3	
45	15	0	7.5	1	0.5	A	6.7	50	4	5	4	
46	15	0	15	1	1	B	6.7	50	4	30以上	4	
47	15	10	15	1.1	1	B	6.7	50	4	30以上	4	
48	15	20	15	1.3	1	B	6.7	50	4	30以上	4	
49	15	30	15	1.4	1	B	6.7	50	4	30以上	4	比 較 例
50	15	40	15	1.7	1	B	6.7	50	4	30以上	4	
51	15	50	15	2	1	B	6.7	50	4	30以上	4	
52	15	60	15	2.5	1	B	6.7	50	4	28	4	
53	15	70	15	3.3	1	B	6.7	50	3	25	3	
54	15	80	15	5	1	B	6.7	50	3	5	3	

樹脂A：無乳化型アクリルエマルジョン

樹脂B：水性アクリル樹脂

【0054】（実施例6）

50 まず、厚さ0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに40

0～600℃の浴中のMg量、Al量、Si量を変化させたZn-Mg-Al-Siめっき浴で3秒溶融めっきを行い、N<sub>2</sub>ワイピングでめっき付着量を135g/m<sup>2</sup>に調整した。得られためっき鋼板のめっき層中組成を表8に示す。また、めっき鋼板を断面からSEMで観察しめっき層の金属組織を観察した結果を同じく表8に示す。以上のようにして製作しためっき鋼板を150×70mmに切断し、CCT30サイクル後の腐食減量を調\*

\*べた。CCTは、SST6hr→乾燥4hr→湿潤4hr→冷凍4hrを1サイクルとした。評価結果は表8に示す通りであり、本発明材の中でも初晶Mg<sub>2</sub>Si相が観察されためっき鋼板はいずれも腐食減量が小さく、特に良い耐食性を示した。

【0055】

【表8】

表 8

No	溶融Znめっき層組成 (wt%)			初晶Si相	初晶Mg <sub>2</sub> Si相	三元共晶	Al相	Zn相	MgZn <sub>2</sub> 相	腐食減量 (g/m <sup>2</sup> )
	Mg	Al	Si							
1	1	2	0.06	○		○		○		91
2	1	19	0.6	○		○	○			45
3	3	5	0.15		○	○	○	○		20
4	4	8	0.25		○	○	○	○	○	8
5	5	10	0.3		○	○	○	○	○	4
6	5	15	0.45		○	○	○		○	2
7	5	15	1.5		○	○	○		○	1
8	6	2	0.06	○		○		○	○	50
9	6	4	0.12		○	○		○	○	16
10	10	2	0.06	○		○		○	○	55
11	10	10	0.3		○	○	○		○	3
12	3	6	0.1		○	○	○	○		18

【0056】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のめっき鋼板は、めっき層をMg：1～13重量%、Al：2～19重量%、Si：0.01～2重量%以上含有し、残部がZn及び不可避免の不純物よりなるZn合金めっき層とすることにより、優れた耐食性を有する。その中でも、めっき層の素地中に〔初晶Mg<sub>2</sub>Si相〕が混在した金属組織を有するめっき鋼板はさらに優れた耐食性を有する。また、本発明の塗装鋼板は、下層のめっき層をMg：1～13重量%、Al：2～19重量%、Si：0.01～2重量%以上含有し、残部がZn及び不可避免の不純物よりなるZn合金めっき層とすること、中間層をクロメート皮膜とし、上層を有機樹脂層とすることに

より、優れた耐食性を有する。

【0057】また、本発明のめっき鋼板は、下層のめっき層をMg：1～13重量%、Al：2～19重量%、Si：0.01～2重量%以上含有し、残部がZn及び不可避免の不純物よりなるZn合金めっき層とすること、上層として、クロム還元率  $|Cr^{3+}/(Cr^{3+}+Cr^{6+})| \times 100$  (重量%) が70 (重量%) 以下の水溶性クロム化合物を用い、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CrO<sub>3</sub>比 (クロム酸換算) が1以上、かつ、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Cr<sup>6+</sup>比 (クロム酸換算) が5以下となるようにリン酸と水溶性クロム化合物を共存させ、さらに有機樹脂/CrO<sub>3</sub>比 (クロム酸換算) が1以上となるように有機樹脂を配合した樹脂クロメート浴を塗布、乾燥して形成したクロメ

25

ート皮膜を、金属クロム換算で、10～300mg/m<sup>2</sup>有するにより、優れた耐食性を有する。従って、使用

26

性能の優れためっき鋼板と塗装鋼板を安価に提供することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

C

28/02

28/02

(72) 発明者

森本 康秀

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株  
式会社 技術開発本部内

(58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C23C 2/00 - 2/40

C23C 28/00, 28/02

C23C 22/24

B05D 7/14, 7/24